

Medições da dependência com a temperatura da rotação óptica em placas de controle de quartzo.

Temperature dependence measurements of the optical rotation in quartz control plates.

Gabriel L Ferreira, Marcelo B Guedes, Liliane P Souza, Natacha C E Pereira, Ana Paula D Alvarenga

Divisão de Metrologia Óptica, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

E-mail: adalvarenga@inmetro.gov.br

Resumo: Medidas de rotação óptica em função da temperatura foram feitas em duas placas de controle de quartzo num estudo para verificar a validade de uma fórmula empírica utilizada para calcular o valor da rotação óptica em qualquer temperatura a partir de medição em 20 °C. Apresentamos as análises iniciais e comparamos com a fórmula.

Palavras-chave: rotação óptica, polarimetria, placa de controle de quartzo, temperatura.

Abstract: Measurements of the temperature dependence of the optical rotation in two quartz control plates were realized in a study to verify the validity of an empirical formula used to calculate the value of the optical rotation at any temperature from the measurement at 20 °C. We present the initial analysis and comparison with the formula.

Keywords: optical rotation, polarimetry, quartz control plate, temperature.

1. INTRODUÇÃO

A rastreabilidade de sacarímetros e polarímetros, instrumentos que fazem medições de rotação óptica em substâncias quirais, é obtida através da utilização de padrões, as placas de controle de quartzo. Estes padrões de transferência são calibrados pelo método polarimétrico de acordo com as recomendações internacionalmente aceitas da ICUMSA [1] e da OIML [2]. A Divisão de Metrologia Óptica do Inmetro (Diopt)

oferece um serviço de calibração desses padrões em seu polarímetro de alta resolução [3].

O método polarimétrico consiste em medir o ângulo de rotação do plano de polarização de um feixe de radiação linearmente polarizada, após atravessar a substância em medição. As substâncias onde ocorre este fenômeno são as chamadas substâncias quirais, como o quartzo cristalino, por exemplo, quando a radiação incide na direção de seu eixo óptico, assim como a sacarose. A rotação óptica nas substâncias

depende da espessura do cristal, ou do caminho óptico no líquido, do comprimento de onda da radiação e da temperatura. Assim, foi desenvolvido um método para medir a concentração de sacarose numa solução, medindo a sua rotação óptica. Os teores de sacarose fazem parte dos cálculos do preço que as usinas pagam ao plantador, e também do preço do açúcar que o produtor vai receber [4], impactando nas negociações para exportação. Daí vem a grande importância econômica de ter os sacarímetros e polarímetros calibrados.

O método polarimétrico vigente foi desenvolvido no PTB, o instituto nacional de metrologia da Alemanha [5–7]. Neste método, a temperatura padrão para as medições é 20 °C, e são utilizadas fórmulas para corrigir os valores de rotação medidos em outras temperaturas, as quais foram obtidas de ajustes a medidas experimentais realizadas no polarímetro do PTB [6] em 1967 e em 1998 [7]. Desde então não foram mais relatadas medições de padrões de quartzo em função da temperatura, porém existem muitos estudos mais recentes em cristais de quartzo. Monocristais de quartzo cristalino são muito utilizados na manufatura de dispositivos para indústria óptica e de optoeletrônica, gerando muitas investigações de suas propriedades físicas como expansão térmica e compressibilidade [8], e da rotação óptica em função da temperatura [9] também utilizada na determinação da estrutura cristalina do quartzo [10].

O Brasil possui uma grande variedade de climas, sendo que as zonas de cultivo e processamento de cana podem ser muito quentes na época da colheita, com as temperaturas alcançando os 40 °C e nem sempre as instalações onde estão localizados os sacarímetros consegue ficar na temperatura padrão de 20 °C. Nesses casos, a medição do padrão durante a verificação diária do sacarímetro é feita na temperatura medida no laboratório e a fórmula é utilizada. Neste trabalho apresentamos novas medições da

dependência com a temperatura da rotação óptica em padrões de quartzo e comparamos os ajustes aos nossos dados experimentais à fórmula utilizada na norma em [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

As medições da rotação óptica em função da temperatura foram realizadas no polarímetro da Diopt, descrito em [3] e detalhadamente em [11]. É um polarímetro de polarizador girante, onde a radiação de um laser estabilizado de He-Ne (633 nm) é linearmente polarizada, atravessa as placas de quartzo, atravessa o polarizador girante e incide num fotodetector de Si. As placas de quartzo foram montadas no centro de duas câmaras termalizadas por um banho circulante, alinhadas de forma que as placas fiquem exatamente perpendiculares ao feixe de laser incidente. Durante a medição, estas câmaras são posicionadas alternadamente no caminho do laser. Foram medidos dois padrões, IP884 e IP885, dextrógiros, de espessura nominal 1,6 mm e 16 mm de diâmetro, calibrados no PTB. A temperatura no banho foi variada lentamente em intervalos ≈ 1 °C, de 16 °C até 36 °C, sendo acompanhada através do sinal dos termistores calibrados localizados dentro das câmaras e registrados por um programa em LabView. Esperava-se cerca de duas horas após a estabilização para que fosse feita a medição no polarímetro controlado automaticamente por outro programa em LabView, feito no laboratório, que faz a aquisição e a análise inicial dos dados, fornecendo o valor médio e o desvio padrão de 6 determinações dos valores de rotação óptica e as temperaturas das amostras e do ambiente. A reprodutibilidade para mesmas temperaturas foi muito boa, e não foram observados efeitos de histerese quando pontos foram medidos após resfriamento ou posterior aquecimento, pois as medições se estenderam por cerca de um mês e meio.

2.1. Análise dos dados

Um estudo em [9] apresenta a revisão das medições da dependência da rotação óptica com a temperatura no quartzo, se estendendo desde $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando que é claramente não linear até a mudança de fase estrutural que ocorre perto de $575\text{ }^{\circ}\text{C}$. A fórmula adotada pela ICUMSA, obtida dos ajustes aos dados experimentais medidos em [5, 6] considera um comportamento linear no intervalo de temperaturas medido. Assim, o valor de rotação óptica $\alpha_{T\text{ }^{\circ}\text{C}}$ em qualquer outra temperatura, para radiações incidentes na região do visível, é calculado a partir do valor medido em $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$, utilizando a equação da ICUMSA [1], apresentada na equação (1):

$$\alpha_{T\text{ }^{\circ}\text{C}} = \alpha_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} \times [1 + 0,000144 \times \Delta T] \quad (1)$$

Foram feitos gráficos dos valores de rotação óptica em função da temperatura para os dois conjuntos de dados medidos, no programa OriginPro8.0. Foram feitos ajustes com funções polinomiais de ordem 1 até 6 e comparados os resultados em termos de resíduos e de X^2 . Os estudos foram iniciados com os ajustes lineares, os quais descrevem muito bem a região de temperaturas medidas. Comparamos os valores de rotação óptica medidos aos previstos calculando a fórmula em (1) nos valores de temperatura medidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os ajustes lineares aos valores medidos de rotação óptica nos padrões. As equações resultantes e os valores de X^2 foram $y = 29,77328 + 0,00428 x$ e $X^2 = 0,99982$, para IP884 e $y = 29,71056 + 0,00426 x$ e $X^2 = 0,99982$ para IP885. Os valores de X^2 indicam que os ajustes descrevem os dados experimentais satisfatoriamente. A figura 2 mostra as diferenças entre os valores medidos e os calculados segundo (1).

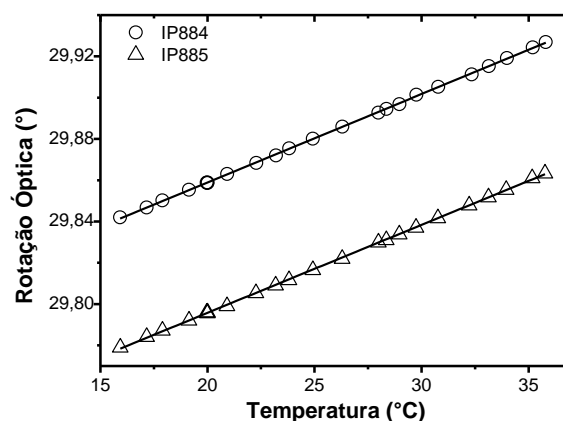


Figura 1: dependência com a temperatura da rotação óptica em duas placas de controle de quartzo.

Para valores de temperatura menores que $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se uma tendência a ter valores medidos maiores do que os calculados e esta diferença acentuando-se conforme diminui a temperatura, para ambas as placas. Para valores maiores que $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferença em IP884 (figura 2b) tende a ser mais constante, indicando que a fórmula é uma boa aproximação para a previsão do comportamento com temperatura. Em IP885 (figura 2a) a diferença tende para valores negativos, ou seja, valores medidos menores do que os calculados. A tendência observada para $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser devida a um aquecimento das placas dentro das câmaras pela entrada do ar mais quente do ambiente, existindo um gradiente entre a posição da placa exposta ao ar e a localização dos termistores, supondo que as medições em [6] estejam livres de artefatos. Por outro lado, para temperaturas mais altas, o ambiente externo é mantido em $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém as câmaras termalizadoras efetivamente aquecem o ambiente ao redor, então o ar dentro está efetivamente mais quente que o ar externo, de forma que o efeito do gradiente de temperatura é menor. Considerando também que as diferenças calculadas são mais constantes, não variando com a elevação da temperatura, mesmo quando a temperatura nas câmaras esteja cerca de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais alta que a

ambiente, então essa diferença em IP885 pode ter outra origem a qual continuamos a investigar.

Foi feito o levantamento das incertezas para essas medições de rotação óptica em ambas as placas e os valores de incerteza expandida para $k = 2$ ficaram entre $0,0006^\circ$ e $0,0008^\circ$. As diferenças entre os valores medidos e os calculados pela fórmula (1) estão dentro da faixa $\pm 0,0008^\circ$, a qual está coberta pela faixa da incerteza expandida das medições. Assim, a utilização da fórmula (1) para a obtenção dos valores da rotação óptica de uma placa de controle de quartzo em outras temperaturas continua sendo considerada uma boa aproximação. O próximo passo nas análises é a consideração dos outros ajustes polinomiais e comparações com os resultados de várias medições mais recentes na literatura aqui citada.

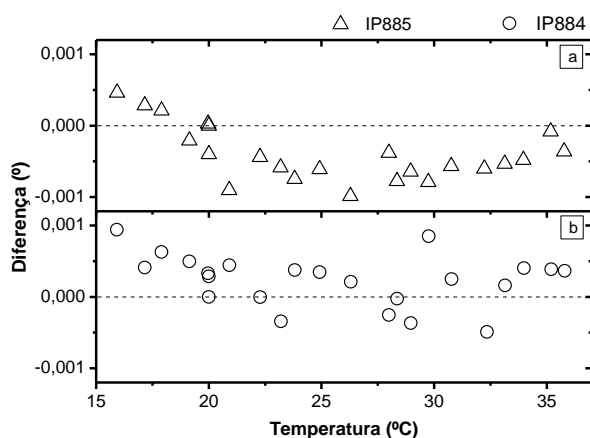


Figura 2: Diferenças entre os valores medidos e os calculados pela fórmula da norma.

4. CONCLUSÕES

Neste artigo foram apresentadas as análises iniciais de medições da rotação óptica em duas placas de controle de quartzo no intervalo de temperaturas entre 16°C até 36°C . Foram obtidas equações resultantes de ajustes lineares aos dados. Os dados medidos foram comparados aos calculados segundo uma fórmula empírica utilizada na norma da ICUMSA para calibração

de placas de controle de quartzo. As diferenças entre os valores calculados e os medidos neste trabalho ficaram dentro da faixa de incertezas de medição, indicando que a fórmula é válida para prever os valores de rotação óptica em outras temperaturas. Mais análises estão em andamento visando a proposta de uma outra equação alternativa.

5. REFERÊNCIAS

- [1] ICUMSA Specifications and Standard SPS-1 2009, Polarimetry and the International Sugar Scale.
- [2] OIML R14 1995, Polarimetric saccharimeters graduated in accordance with the ICUMSA International Sugar Scale.
- [3] Alvarenga A D, Pereira N C E, Tarelho L V G, França R S e Belaidi H, *July 2010 OIML Bulletin* pg. 5. <http://www.oiml.org/bulletin>.
- [4] Melo F A D 2015, *Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol*, ch 19 407-22, editora Elsevier Science.
- [5] Bünnagel R e Oehring H A 1966, *Zeitschrift für angewandte Physik* **20** 419-23.
- [6] Bünnagel R e Hahne H 1967, *Z. Instr.* **75** 389-93.
- [7] Emmerich A, Keitel J, Mosche M e Seiler Wolfgang 1998, *Zuckerindustrie* **123** 329-39.
- [8] Raz U, Girsperger S e Thompson A B 2002, *Schweiz. Mi. Petr. Mitt.* **82** 561-74.
- [9] Bachheimer J P 1986, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 5509-17.
- [10] Yogev-Einot D e Avnir D 2006, *Tetrahedron: Asymmetry* **17** 2723-25.
- [11] Gomes B S 2011 monografia apresentada no Curso Técnico em Metrologia do Inmetro, SEE- RJ e CECO.

AGRADECIMENTOS

A D Alvarenga agradece ao CNPq.